

ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА РА-915⁺ С ЗЕЕМАНОВСКОЙ КОРРЕКЦИЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

*Н.Р.Машьянов, С.Е.Погарев, В.В.Рыжов, С.Е.Шолупов**

*С.-Петербургский государственный университет,
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9*

** НПФ аналитического приборостроения "ЛЮМЭКС"
198005, С.-Петербург, Московский пр., 19
hg@lumex.ru*

Поступила в редакцию 13 августа 2001 г.

Показаны возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915⁺ с зеемановской коррекцией неселективного поглощения при определении ртути в пробах различного состава. Высокая селективность используемого метода дифференциального абсорбционного анализа (метод зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии с высокочастотной модуляцией) позволяет определять содержание ртути практически без пробоподготовки даже в нефтях и биопробах при наличии существенного неселективного поглощения.

Машьянов Николай Романович – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией геоэлектрохимии НИИ Земной Коры СПбГУ.

Область научных интересов: геохимия ртути, проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами.

Погарев Сергей Евгеньевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ земной коры СПбГУ.

Область научных интересов: методы определения ртути в биопробах.

Рыжов Владимир Вениаминович – научный сотрудник НИИ земной коры СПбГУ.

Область научных интересов: геохимия ртути в углеводородах.

Шолупов Сергей Евгеньевич – доктор физико-математических наук, начальник отдела НПФ Аналитического Приборостроения "ЛЮМЭКС" (Санкт-Петербург), главный конструктор ртутного анализатора РА-915⁺.

Область научных интересов: атомно – абсорбционная спектроскопия.

В настоящее время для определения содержания ртути в различных средах (воздух, вода, почва, продукты питания и т.д.) наибольшее распространение получили атомно-абсорбционные и атомно-флуоресцентные анализаторы, различающиеся как оптическими схемами, так и способами концентрирования ртути. В большинстве случаев традиционная схема анализа включает этапы пробоподготовки (минерализация проб с кислотами) и концентрирования ртути на сорбенте (чаще всего используется золото). Применение сорбента позволяет снизить предел обнаружения и увеличить селективность анализа (за счет изби-

рательного поглощения сорбентом ртути из газовой фазы). Недостатком этого метода является существенное влияние мешающих компонент на величину поглощающей способности сорбента. Подобная зависимость приводит к необходимости постоянного контроля коэффициента сорбции при помощи стандартных образцов и чистки сорбента через каждые 8–10 циклов измерений (наш опыт работы с сорбентами показал, что при анализе биопроб с содержанием органических веществ происходит непрерывное уменьшение плотительной способности золотого сорбента), что значительно усложняет процедуру анализа.

Этих недостатков лишен атомно-абсорбционный спектрометр РА-915*, в котором для корректровки неселективного поглощения света использован метод зеемановской модуляционной поляризационной спектрометрии с высокочастотной модуляцией поляризации света [1].

Зеемановский ртутный спектрометр РА-915*

Анализатор РА-915* выпускается фирмой аналитического приборостроения "Люмэкс". Принцип метода измерений показан на рис. 1. Источник излучения помещен в постоянное магнитное поле, под действием которого резонансная линия ртути с длиной волны 254 нм расщепляется на ряд зеемановских компонент. При определенном значении магнитного поля часть компонент остается в области максимального поглощения ртути и является аналитической линией, а другая часть, выходящая за пределы контура поглощения, выполняет роль линии сравнения. Разделение этих линий во времени происходит с помощью поляризационного модулятора. В отсутствие ртути в анализируемом пространстве интенсивности линий равны. При появлении атомов ртути происходит поглощение резонансного излуче-

ния на длине волны аналитической линии, что приводит к возникновению разностного сигнала, пропорционального концентрации анализируемых атомов. Величина спектрального смещения зеемановских компонент значительно меньше ширины молекулярных полос поглощения и спектров рассеяния, поэтому появление неселективной помехи, до 500 раз ослабляющей излучение, приводит к одинаковому ослаблению опорной и аналитической линий. Отношение их интенсивностей при этом не меняется, и чувствительность прибора остается практически постоянной. Поэтому степень обеспечения селективности в данном приборе существенно выше, чем у атомно-абсорбционных спектрометров с дейтериевым корректором неселективного поглощения. В методическом плане это приводит к устранению или существенному упрощению этапа пробоподготовки. В данной схеме используется один источник излучения для формирования аналитического и опорного излучения, распространяющихся по одному и тому же оптическому пути, благодаря чему удастся полностью устранить влияние фликкер-шумов источника света на результаты измерений. Предел обнаружения определяется исключительно дробовыми шумами.



Рис.1. Оптическая схема и принцип действия анализатора РА-915*

Портативность, небольшой вес (8 кг, включая встроенные аккумуляторы) и автономность питания анализатора позволяют использовать его не только в лабораторных, но и полевых условиях. Другим существенным преимуществом дан-

ного прибора перед его прежними модификациями является новый интерфейс, позволяющий выводить и обрабатывать информацию в реальном времени с помощью компьютера в среде Windows.

Зеэмановский ртутный спектрометр РА-915⁺ прошел метрологическую аттестацию и включен в реестр измерительных средств Госстандарта РФ (№ 18795-99). Разработаны и аттестованы методики по выполнению измерений (МВИ) содержания ртути в различных объектах окружающей среды и биопробах (воздух, природные воды,

моча, кровь, волосы и др.) [2].

Рабочие аналитические характеристики анализатора РА-915⁺ при рутинных прямых (без пробоподготовки) определениях валового содержания ртути в различных образцах представлены в таблице.

Рабочие аналитические характеристики РА-915⁺ при рутинном определении содержания ртути в различных пробах

Ртуть в биологических материалах					
N п/п	Объект анализа	Предел обнаружения	Объем пробы	Метод атомизации	Производитель- ность за час
1	Моча	0,1 мкг/л	5 мл	Холодный пар	12
2	Ткани	5 мкг/кг	0,02 г	Пиролиз	6
3	Волосы	5 мкг/кг	0,02 г	Пиролиз	6
4	Кровь	5 мкг/л	0,05 мл	Пиролиз	8
5	Растения	20 мкг/кг	0,02 г	Пиролиз	6
6	Продукты питания	5 мкг/кг	0,02 г	Пиролиз	6
Ртуть в объектах окружающей среды					
1	Атмосферный воздух	5 нг/м ³	20 л/мин	Без атомизации	Непрерывно
2	Технологические газы	100-500 нг/м ³	1-10 л/мин	Без атомизации	Непрерывно
3	Вода	0,05 мкг/л	10 мл	Холодный пар	15
4	Нефть и конденсат	50 мкг/кг	0,01 г	Пиролиз	6
5	Твердые пробы	5-10 мкг/кг	0,05 г	Пиролиз	8

Достигнутые пределы обнаружения и производительность методик позволяют решать широкий спектр экологических и геолого-геохимических задач.

Экологические и геолого-геохимические исследования

Аналитические возможности РА-915⁺ позволяют выполнять любые исследования, связанные с картированием загрязнения и изучением воздействия ртути на окружающую среду. Техногенные ореолы ртути в атмосферном воздухе и поиски источников выбросов ртути исследовались при помощи авиационной, автомобильной и пешеходной съемки [3, 4].

С.-Петербург служит примером индустриального города, не имеющего крупных производств, связанных с ртутью. Но и в этом случае ртуть является приоритетным загрязнителем городской среды. Так, например, многолетние исследования, выполненные на территории С.-Петербурга Региональным геоэкологическим центром ГГП "Невскеология" и С.-Петербургским университе-

том [3], показали, что ртуть вносит существенный вклад в величину коэффициента суммарного загрязнения почв. По данным 8000 анализов средняя концентрация ртути в верхнем горизонте городских почв составляет 0,36 мг/кг, что в 12 раз выше регионального фоновое уровня. В центральных районах города степень загрязнения ртутью почв намного превышает загрязнение другими токсичными химическими элементами как по величине коэффициента концентрации, так и по площади загрязнения. В то же время автомобильная съемка показывает наличие только локальных ореолов загрязнения атмосферного воздуха, связанных со шлейфами выбросов некоторых промышленных предприятий, свалками и местами разливов металлической ртути (рис. 2).

Для осуществления контроля за степенью воздействия ртути на здоровье человека нами были разработаны методики экспрессного определения концентрации ртути в биосредах. Наличие таких методик позволяет осуществлять скрининговые исследования населения, определять уровень воздействия ртути на человека, контролировать ход

лечения ртутной интоксикации [5]. О степени реального воздействия ртутного загрязнения на здоровье можно судить по данным массового обследования населения С.-Петербурга, выполненного нами за последние годы [6]. Следует отметить, что у 20% даже фоновой группы концентрация ртути в моче превышает 1 мкг/л, а именно с этого значения начинает страдать иммунная система человека. Поэтому в масштабах С.-Петербурга около 1 млн. человек нуждаются в специализированном медицинском обследовании, а около 200 тыс. человек (у кого содержание ртути в моче превышает 5 мкг/л) – в лечении и реабилитации.

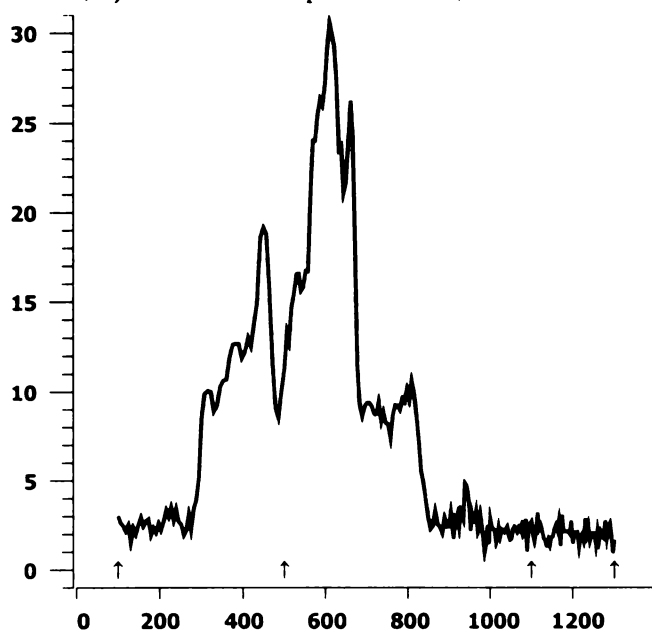


Рис.2. Пример локальной аномалии концентрации ртути в атмосферном воздухе вблизи аккумуляторного завода, выявленной при проведении автомобильной газортутной съемки Санкт-Петербурга

Высокая геохимическая информативность ртути позволяет отнести ее к одному из наиболее универсальных элементов-индикаторов месторождений полезных ископаемых, что определило активное развитие ртутно-метрических методов поисков. Природные ореолы рассеяния ртути исследуются не только в поисковых целях, они оказываются весьма информативными при изучении геотермальных и вулканических областей, при картировании активных тектонических зон в континентальных, шельфовых и океанических условиях.

С помощью зеемановских ртутных анализаторов проведены систематические работы на различных типах ртутных, золоторудных, полиметаллических, редкометальных и др. месторождениях [7]. В ходе этих исследований впервые, благодаря высокой чувствительности, селективности и производительности анализа, показано широкое развитие газовых ореолов ртути в приземной атмосфере на эндогенных рудных месторождениях, находящихся в различных ландшафтно-геохимических обстановках.

Для определения содержания ртути в углеводородных и других природных газах была разработана методика, позволяющая в полевых условиях анализировать сложные газовые смеси [8]. Исследовано около 50 месторождений природного и попутного газа в различных районах бывшего СССР. Выявлены новые месторождения газа и газоконденсата с высоким содержанием ртути, в том числе представляющие непосредственную опасность для окружающей среды и человека. Например, в газе Мирненского месторождения (Ставрополье) концентрация ртути достигает величины 39 нг/л [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганеев А.А., Сляднев М.Н., Шолупов С.Е. Зеемановская модуляционная поляризационная спектроскопия как вариант атомно-абсорбционного анализа. Возможности, ограничения // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, № 8. С.855 - 864.
2. Новый метод прямого и оперативного определения ртути в нефтях, газоконденсате и биопробах / А.А.Ганеев, С.Е.Погарев, В.В.Рыжов, С.Е.Шолупов, Т.В.Древаль//Эколог. химия. 1995. Т.4, № 2. С.123-128.
3. Mashyanov N.R., Reshetov V.V. Geochemical ecological monitoring using remote sensing technique// Sci.of the Total Environ. 1995. V.159. P.169-175.
4. Distribution of mercury in atmosphere over Idrija, Slovenia / S.Gosar, R.Pirc, M.Sajn, S.Bidovec, N.R.Mashyanov, S.E. Sholupov // Environmental Geochemistry and Health. 1997. V.19. P. 101-110.
5. Суточный мониторинг экскреции ртути с мочой при воздействии токсиканта на организм ребенка / Т.В.Древаль, Н.Р.Машьянов, С.Е.Погарев, В.В.Рыжов, М.Б.Соболев // Экологическая химия. 1996. Т.5, № 2. С.138-140.
6. Mercury values in urine from inhabitants of St.Petersburg / S.E.Pogarev, V.V.Ryzhov, N.R.Mashyanov, M.B.Sobolev//Water, Air and Soil Pollution. 1997. V.97. P.193-198.
7. Машьянов Н.Р. Атмохимические методы в геохимии и экологии // Методы анализа неорганических газов. СПб.: Химия, 1993. С.340-401.
8. Прямое определение ртутьорганических соединений в природном газе и воздухе с использованием пиролиза и фотолиза / А.А.Ганеев, А.Д.Майдуров, Н.Р.Машьянов, В.В. Рыжов, С.Е. Шолупов // Вестн. СПбГУ. 1996. Сер. 4. Вып. 1 (N-4). С. 78-85.

* * * * *